

Bőr-szennyeződés hatása a CO₂ adszorpciójára és disszociációjára Rh-felületen*

(Előzetes közlemény)

KISS JÁNOS és SOLYMOSI FRIGYES

Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Kutatócsoportja és József Attila Tudományegyetem Szilárdtest és Radiokémiai Tanszéke, 6701 Szeged, Pf. 105.

Az irodalomban jelentős véleménykülönbségek találhatók a CO₂ adszorpciójára és disszociációjára vonatkozóan ródium-egy kristályfelületeken, illetve hordozókra felvitt ródium-katalizátorokon¹. A közelmúltban Somorjai és munkatársai^{2, 3} nagyfelbontóképességű elektron-energiavesztési spektroszkópiával (HREELS) és termikus deszorpcióval kimutatták, hogy a CO₂ 300 K-en kemisorbeálódik és disszociál a különböző Rh-felületeken. Weinberg⁴ számításai viszont arra az eredményre vezettek, hogy a disszociatív adszorpció valószínűsége kis nyomásokon (10⁻⁶ torr-nál) és 300 K-en csupán 10⁻¹⁵ nagyságrendbe esik. Dubois és Somorjai⁵ nézete szerint viszont Weinberg számításai nem megfelelő kinetikai és termodinamikai adatot használt fel.

Munkánk elsődleges célja arra irányult, hogy felderítsük a Rh-mintákon sok esetben jelenlevő bőr-szennyeződés befolyásoló szerepét a CO₂ adszorpciójára és disszociációjára, ami új megvilágításba helyezheti a fent említett nézetkülönbségeket.

Kísérleteink során LEED, Auger-elektron, elektron-energiavesztési (az elektronátmenetek tartományában) és termikus deszorpció spektroszkópiai módszereket használtunk. Két különböző Rh-felületen végeztünk vizsgálatokat. A Rh(111)-minta (méret: 6 × 1 mm, forgalmazó cég: Material Research) tisztasága 99,99%-os, míg a polikristályos Rh-lemez (méret: 10 × 10 mm, vastagság: 0,127 mm) tisztasága 99,9%-os volt. A minták tisztítását ugyanúgy végeztük, ahogyan azt már a korábbi dolgozatainkban részletesen leírtuk⁶⁻⁸. A tisztítási művelet magába foglalta a ciklikus argonion-bombázást (600 eV, 1 × 10⁻⁶ torr, 300 K, 3 μA,

bombázási idő: 10–30 perc) és az 1270 K-es, néhány percre végzett, termikus kezelést. Megjegyezzük, hogy a tisztítás során oxigén kezelést nem alkalmaztunk.

Az említett tisztítási ciklusok után a Rh(111)-felület Auger spektruma a ródiumra jellemző csúcsokon kívül más, szennyező elemre utaló csúcsot nem mutatott. A polikristályos Rh-lemez tisztasági foka kisebb volt, mint a Rh(111) kristályé. A fő szennyező elemek a B, P, S és a C. A foszfort, a szenet és a ként a fenti tisztítással könnyen el tudtuk távolítani, de a B-szennyeződéstől még hosszadalmas tisztítási ciklus után sem tudtunk teljesen megszabadulni. Ebben az esetben a végső termikus kezelés 700 K-en történt.

A CO₂-t 0,8 mm átmérőjű rozsdamentes acélkapillárison keresztül vezettük be az analízáló kamrába. A mintát 0,5 cm-re helyeztük el a kapilláris előtt.

A CO₂ adszorpcióját először a Rh(111)-felületen vizsgáltuk elektron-energiavesztési spektroszkópiával. Ez a módszer különösen érzékeny a szerves vegyületek bomlásából származó adszorbeált CO kimutatására; az adszorbeált CO 13–13,5 eV-nál intenzív csúcsot ad⁶⁻¹⁰. Az 1. ábra a 110 K-en 45 L CO₂-val ($p \sim 10^{-7}$ torr a minta körül) exponált Rh(111)-felület elektron-energiavesztési spektrumát mutatja. A CO₂ adszorpciója csak egy új vesztési csúcsot adott 14 eV-nál. Ez a csúcs azonban teljesen eltűnt, amikor a felületet 265 K-re fűtöttük, ugyanakkor más új csúcs kifejlődését nem észleltük. Ezzel párhuzamosan kimutattuk a CO₂ deszorpcióját. A deszorpció két lépésben történt, a csúcshőmérsékletek értékei: $T_p = 244$ és 177 K. CO fejlődést az alacsony hőmérsékletű CO₂ adszorpciója után nem találtunk.

Abban az esetben, amikor a Rh(111)-felületre 300 K-en adtuk rá a CO₂-t (180 L, a mintán a nyomás $\sim 3 \times 10^{-7}$ torr volt), a LEED, az Auger-

* A dolgozat angol nyelven is megjelent: Chem. Phys. Letters, 110. 639. 1984.

¹ A. C. Collins, B. M. W. Trapnell: Trans. Faraday Soc. 53. 1436. 1957.; A. C. Yang, C. W. Garland: J. Phys. Chem., 61. 1504. 1957.; B. A. Sexton, G. A. Somorjai: J. Catalysis, 46. 167. 1977.; C. T. Campbell, J. M. White: J. Catalysis, 54. 289. 1978.; D. G. Castner, B. A. Sexton, G. A. Somorjai: Surface Sci., 71. 519. 1978.; M. Primet: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 74. 2570. 1978.; L. H. Dubois, G. A. Somorjai: Surface Sci., 88. 213. 1979.; F. Solymosi, A. Erdőhelyi, M. Kocsis: J. Catalysis, 65. 428. 1980.; Magy. Kém. Folyóirat 87. 496. 1981.; F. Solymosi, A. Erdőhelyi, T. Bánsági: J. Catalysis, 68. 361. 1981.; Magy. Kém. Folyóirat, 88. 18. 1982.; F. Solymosi, A. Erdőhelyi, T. Bánsági: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 77. 2645. 1981.; T. Izuka, Y. Tanaka: J. Catalysis, 70. 449. 1981.; F. Solymosi, A. Erdőhelyi: J. Catalysis, 70. 451. 1981.; Y. Tanaka, T. Izuka, K. Tanabe: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 78. 2218. 1982.

² D. G. Castner, G. A. Somorjai: Surface Sci., 83. 60. 1979.

³ L. H. Dubois, G. A. Somorjai: Surface Sci., 91. 514. 1980.

⁴ W. H. Weinberg: Surface Sci., 128. L224. 1983.

⁵ L. H. Dubois, G. A. Somorjai: Surface Sci., 128. L231. 1983.

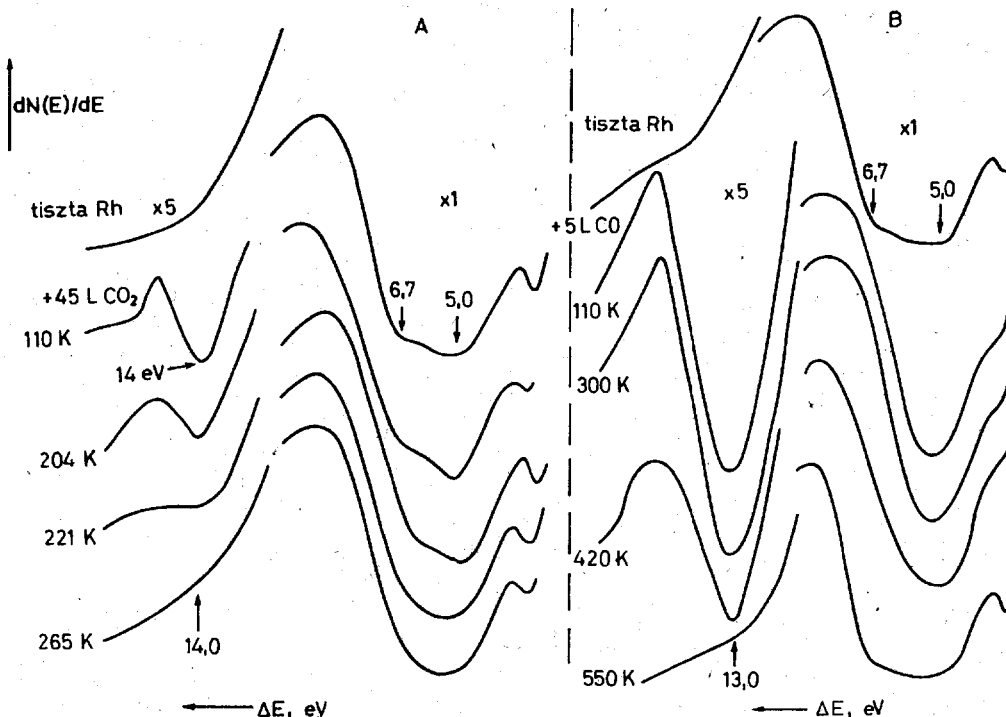
⁶ J. Kiss, F. Solymosi: Surface Sci., 135. 243. 1983.; Magy. Kém. Folyóirat, 90. 406. 1984.

⁷ F. Solymosi, J. Kiss: J. Catalysis, 81. 95. 1983.; Magy. Kém. Folyóirat, 90. 396. 1984.

⁸ F. Solymosi, A. Berkó, I. T. Tarnóczy: Surface Sci., 141. 533. 1984.; Magy. Kém. Folyóirat, 90. 462. 1984.

⁹ F. Solymosi, J. Kiss: Surface Sci., 104. 181. 1981.; Magy. Kém. Folyóirat, 88. 131. 1982.; F. Solymosi, J. Kiss: Surface Sci., 108. 641. 1981.

¹⁰ J. Küppers: Surface Sci., 36. 53. 1973.; H. Papp, J. Pritchard: Surface Sci., 53. 371. 1975.; J. Kessler, F. Thieme: Surface Sci., 67. 405. 1977.; F. P. Netzer, J. A. D. Mathew: Surface Sci., 51. 352. 1975.; F. P. Netzer, R. A. Wille, J. A. D. Mathew: Solid State Commun., 21. 97. 1977. S. D. Bader, J. M. Blakely, M. B. Brodsky, R. J. Friddle, R. L. Panosh: Surface Sci., 74. 405. 1978.; D. Menzel, R. Hesse, P. Staib: Appl. Phys. (Germany), 18. 227. 1979.



1. ábra

A Rh(111)-felület elektron-energiavesztési spektrumai a CO₂- (A) és a CO- (B) adszorpció után 110 K-en, illetve az adszorbeált réteg különböző hőmérsékletre történő fűtése után

elektron és az elektron-energiavesztési spektrumok semmi változást nem mutattak. Ezzel egyezésben deszorpciós termékeket se találtunk a termikus deszorpciós vizsgálataink során. Ezek az eredmények Weinberg⁴ számításait támasztják alá.

A CO adszorpciója Rh(111)-felületen, ugyanilyen kísérleti körülmények között, intenzív, új vesztési csúcsot eredményezett 13,0 eV-nál, és ugyanakkor megerősödött a Rh saját vesztése 5,2 eV-nál (1. ábra). A CO-adszorpciókor előálló 13,0 eV-os vesztést számos fémfelületen kimutatták, és ezt a CO molekulán belüli, ($1\pi - 5\sigma$) — $2\pi^*$ intramolekuláris átmenettel azonosították⁶⁻¹⁰. Ez a vesztési csúcs természetesen nagyon stabilisnak bizonyult, csak 350–400 K fölött kezdett csökkenni, összhangban a CO termikus deszorpciós sajátjaival.

A fenti kísérleteinket megismételtük polikristályos ródiom-lemezen is. Amikor a bór Auger-jelét a lehető legminimálisabb szintre csökkentettük (az Auger-jelek intenzitás-aránya, a B_{178}/Rh_{302} viszony, kisebb volt, mint 0,003), ugyanazokat az eredményeket kaptuk, mint a tiszta Rh(111)-felületen. CO₂-disszociációra utaló jelet nem találtunk akkor sem, amikor az adszorbeált réteget 95 K-ről 300 K-re melegítettük, vagy amikor a CO₂ adszorpcióját 300 K-en végeztük (2. ábra). Amikor a mintát néhány percig 1000 K-en tartottuk, ami elősegítette a bór szegregálódását a felületre ($B_{178}/Rh_{302} \sim 0,036$), a CO₂ adszorpció után, 300 K-en, már intenzív CO-ra jellemző vesztést találtunk (2. ábra).

Ezen kívül egy kis intenzitású vesztési csúcs fejlődött ki 9,4 eV-nál is. Mivel ezt a vesztést

300 K-en, a bórral szennyezett Rh-felületen, az O₂-adszorpció után is kimutattuk, ugyanakkor a tiszta felületen nem jelentkezett¹¹, a 9,4 eV-os csúcsot bór-oxid képződéséhez rendeljük. Itt említjük meg, hogy Yates és munkatársai¹² stabilis oxidformátumot mutattak ki EELS-val (a rezgési tartományban) az oxigén és a kevés bór tartalmazó Rh-felület kölcsönhatásakor. A bór-oxid nagy dipólmomentuma miatt a 750 és 1500 cm⁻¹-nél észlelt rezgések lényegesen intenzívebbek voltak, mint a tiszta ródiumon kemisorbeált oxigénnek, a Rh—O-nak, 530 cm⁻¹-nél fellépő rezgése. A felületen képződött bór-oxid még 1100 K-en is stabilisnak bizonyult vákuumban.

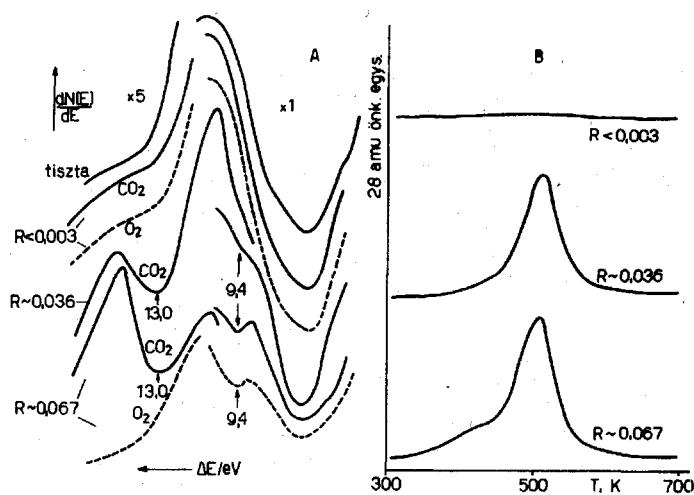
Amikor a Rh felületi bór-koncentrációját hosszabb ideig tartó 1000 K-es termikus kezeléssel megnöveltük ($B_{178}/R_{302} \sim 0,067$) a CO₂-disszociáció mértéke is megnőtt, amit a 13,0 és 9,4 eV-nál megjelenő intenzív vesztési csúcsok is jeleztek (2. ábra).

A bór-szennyeződés hatása a CO₂ disszociációjában megmutatkozott a termikus deszorpciós adatokban is. A közel bórmentes Rh-lemezzől kimutatható mértékű CO-deszorpciót a 300 K-en végzett CO₂ adszorpció után, a fent említett nyomásnál és expozícióknál, nem találtunk. Bór-szennyeződés jelenlétében viszont jelentős CO-deszorpciót észleltünk, $T_p \sim 502 - 488$ K csúcs-hőmérséklettel (2. ábra).

¹¹ J. Kiss, F. Solymosi: még nem közölt eredmények.

¹² S. Semancik, G. L. Haller, J. T. Yates: Appl. Surface Sci. 10. 546. 1982.

¹³ F. Solymosi, L. Bugyi: Appl. Surface Sci., megjelenés alatt.



2. ábra

A bórszennyeződés hatása a Rh-lemez elektron-energia-vesztési spektrumaira a CO₂ (24 L) adszorpciójakor, 300 K-en (A), és az ezt követő termikus deszorpció spektrumokra (B). A minta körül a nyomás: $1 \cdot 10^{-7}$ torr. $R = B_{178}/Rh_{302}$, Auger-intenzitás viszony. Összehasonlításként bemutatjuk a Rh-lemez EEL spektrumait az O₂ (1 L) adszorpció után, 300 K-en

A fentiek alapján megállapíthatjuk, hogy az ismertett kísérleti feltételek mellett, a CO₂ a tiszta Rh(111)-felületen és a Rh-lemezen 300 K-en nem disszociál. Bór-szennyeződés jelenléte azonban alapvetően megváltoztatja a Rh-felület viselkedését és előidézi a CO₂ disszociációját. Ennek valószínű oka a stabilis bór-oxid képződés. A közelmúltban a bór-szennyeződés hasonló hatását észleltük a N-tartalmú vegyületek (HNCO, C₂N₂,

N atom) felületi reakciójakor is^{6, 13}. A stabilis bórnitrid-képződés jelentősen befolyásolta a nitrogénatomok és a CN-gyökök asszociatív deszorpcióját, és megnövelte az adszorbeált CN-csoportok disszociációját¹³. Ezek az eredmények arra hívják fel a figyelmet, hogy a kis koncentrációban jelenlevő szennyeződések lényeges szerepet játszhatnak a felületi reakciókban.

Összefoglalás

A CO₂ adszorpcióját és disszociációját ródiumon tanulmányoztuk. A tiszta Rh(111)-felületen és polikristályos Rh-lemezen, 300 K-en, a CO₂ disszociációjára utaló jeleket nem találtunk. Amikor azonban a bór a Rh-lemez belsejéből a felületre szegregálódott, a CO₂ disszociációja végbement, amint ezt az elektron-energiavesztési és termikus deszorpció spektrumok mutatták.

The effect of boron impurity on the adsorption and dissociation of CO₂ on Rh surfaces. F. Solymosi and J. Kiss

No dissociation of CO₂ was observed up to 300 K on clean Rh(111) and Rh foil surfaces. However, when boron impurity segregated to the surface of Rh foil, the dissociation of CO₂ occurred, as indicated by EEL and thermal desorption spectroscopy.

Szeged, MTA Reakciókinetikai Tanszéki Kutatócsoportja és JATE Szilárdtest és Radiokémiai Tanszéke
Érkezett: 1985. I. 18.
Közlésre elfogadtuk: 1985. I. 28.

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő — Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Cellért tér 4; Telefon: 453-500/15-98.
Kiadja a Delta Szaklapkiadó és Műszaki Szolgáltató Leányvállalat, 1442 Budapest, Garay u. 5. — Telefon: 215-440.
Felelős kiadó: Faklen Pál.

85.14435 Akadémiai Kiadó és Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Hazai György

Terjeszti a Magyar Posta. Előfizethető a hírlapkézbesítő postahivataloknál és a Posta Központi Hírlapirodánál (Posta cím: Budapest V., József nádor tér 1.), közvetlenül vagy postautalványon, valamint átutalással a KHI 215—96 162 pénzforgalmi jelzőszámára.

Előfizetési díj egy évre 1500,— Ft, fél évre 750,— Ft. Egy szám ára: 125,— Ft.

Kalföldön terjeszti a MAGYAR MÉDIA, H-1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207

Anzeigen — Advertisements — Publicité MAGYAR MÉDIA, H-1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 225207

Közleményeink kivonatossan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélyre van szüksége.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 0025-0155